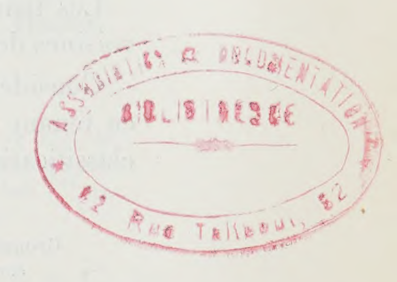
# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 31 AOÛT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.




---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur des graines en manganèse.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein**.

Faisant suite aux derniers résultats que nous avons publiés sur la variation de la teneur en manganèse des espèces végétales (1), nous avons dosé comparativement ce métal dans une série de graines. Notre but était de savoir si les relations quantitatives au point de vue du bore rencontrées entre ces organes de propagation et les plantes qui les produisent (2), relations qui ont été retrouvées et particulièrement étudiées pour le rubidium (3), existent aussi dans le cas du manganèse.

Nos expériences ont porté sur 104 espèces de graines, la plupart de celles-ci provenant de la collection rassemblée au laboratoire pour les études relatives au rubidium et les autres de nouvelles récoltes. La méthode d'analyse a été la même que celle utilisée pour le dosage du manganèse dans nos recherches sur les plantes entières.

Il a été trouvé, par kilogramme de matière séchée à + 105°, depuis 3 mg 1 dans les graines de l'Oranger et 3 mg 8 dans celle du Maïs, jusqu'à 143 mg dans les graines du Plantain d'eau et même 157 mg dans celles de la Badiane.

En inscrivant ces teneurs en métal par ordre de grandeur croissante, on peut constater que les plus faibles, jusqu'à 10 mg, sont assez rares (environ 5 %) et qu'il en est de même pour les plus fortes, situées au-dessus de 100 mg (environ 3 %).

---

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2386.

(2) G. Bertrand et H. de Waal, *Comptes rendus,* **202**, 1936, p. 605; G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus,* **204**, 1937, p. 1019 et **211**, 1940, p. 624.

(3) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2065; **233**, 1951, p. 1539 et **236**, 1953, p. 2460.

Les graines renfermant de 10 à 35 mg sont les plus nombreuses (près de 70 %), viennent ensuite celles où il y en a de 35 à 45 mg (environ 15 %), puis de 45 à 70 mg (environ 7 %).

Les teneurs en manganèse que l'on rencontre le plus fréquemment sont voisines de 20 à 25 mg/kg de matière sèche (environ 20 %).

Considère-t-on à présent la teneur des graines en manganèse non seulement en tenant compte de leur espèce, mais de la place qu'elles occupent dans la classification naturelle, on arrive au tableau suivant :

| Groupes végétaux considérés. | Nombre des espèces analysées. | | Teneur moyenne en Mn par espèce (mg/kg de mat. sèche |
|---|---|---|---|
| *Dicotylédones.* | | | |
| Crucifères | 10 | | 25,3 |
| Papilionacées | 12 | | 26,0 |
| Labiées | 18 | | 31,0 |
| Autres familles | 43 | | 33,2 |
| Teneur moyenne par espèce de graine.. | | 30,9 | – |
| *Monocotylédones.* | | | |
| Graminées | 13 | | 28,9 |
| Autres familles | 8 | | 77,4 |
| Teneur moyenne par espèce de graine.. | | 47,3 | – |

En résumé, il apparaît, d'après ces résultats, qu'il existe entre les famillles comme entre les espèces végétales une répartition du manganèse plus uniforme que celle du bore et celle du rubidium. L'étude d'un nombre plus grand de graines permettra probablement de faire ressortir quelques différences notables à l'égard de certaines familles.

## CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Notes en rapport avec l'hydrogéologie des roches calcareuses*, par Ivan de Radzitsky d'Ostrowick.

*Le vie dell'infinito*. Parte I. *Lo Spazio piano*, par Giuseppe Polacco.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur l'application de la méthode de couplage des constituants à la détermination de la première bande d'absorption des substitués alcoylés de l'éthylène.* Note (*) de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant le développement de sa méthode ([1]), l'auteur étudie le cas de constituants différents puis, comme application de sa théorie, montre qu'elle conduit à la loi linéaire expérimentalement établie par Carr et Stücklen ([2]) et, qui mieux est, permet de rendre compte des écarts observés avec cette loi.

Pour un *composé chimique* (C, C′) formé de *deux constituants* C et C′, la méthode conduit à la *matrice énergie*

$$\mathcal{V}=\begin{pmatrix} V & W \\ \widetilde{W} & V' \end{pmatrix}$$

où V et V′ sont les matrices énergie des corps C et C′, et W et $\widetilde{W}$ deux matrices (symétriques l'une de l'autre par rapport à leur diagonale principale) qui traduisent le couplage entre C et C′, responsable de la formation du composé (C, C′). En écrivant

$$\mathcal{V}=\begin{pmatrix} \dfrac{V+V'}{2} & 0 \\ 0 & \dfrac{V+V'}{2} \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} \dfrac{V-V'}{2} & W \\ \widetilde{W} & -\dfrac{V-V'}{2} \end{pmatrix}$$

la seconde matrice devient réductible s'il existe une représentation dans laquelle $W=\widetilde{W}=\varkappa\,(V-V')$ où $\varkappa$ est un scalaire :

$$\mathcal{V}\sim\left[\frac{V+V'}{2}+\frac{V-V'}{2}\sqrt{1+4\varkappa^2}\right]\times\left[\frac{V+V'}{2}-\frac{V-V'}{2}\sqrt{1+4\varkappa^2}\right].$$

En l'absence de couplage ($\varkappa=0$), la première matrice est V et la seconde V′ : les propriétés spectroscopiques du *mélange* de C et C′ résultent de la *superposition* des propriétés spectroscopiques de chacun des deux corps. En présence d'un couplage faible ($\varkappa$ petit), la première matrice est voisine de V et la seconde de V′ : si donc on étudie (comme dans les substitués alcoylés de l'éthylène) une bande d'absorption du composé (C, C′) *provenant d'une bande déterminée du corps* C (l'éthylène), c'est la *première matrice* qui convient.

Précisons ceci sur l'exemple des *substitués méthylés de l'éthylène*. Sous la seule hypothèse d'une *même matrice de couplage* W *symétrique* (resp. W′) entre le groupement éthylénique et chacun des substituants méthyles (resp.

(*) Séance du 10 août 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2207 et **237**, 1953, p. 472.

([2]) *J. Chem. Phys.*, **4**, 1936, p. 760 et **7**, 1939, p. 631.

entre deux méthyles quelconques), les *matrices énergie* s'écrivent :

$$\mathcal{V}_0 = V, \qquad \mathcal{V}_1 = \begin{pmatrix} V & W \\ W & V' \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{V}_2 = \begin{pmatrix} V & W & W \\ W & V' & W' \\ W & W' & V' \end{pmatrix},$$

éthylène propylène butène-2

$$\mathcal{V}_3 = \begin{pmatrix} V & W & W & W \\ W & V' & W' & W' \\ W & W' & V' & W' \\ W & W' & W' & V' \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{V}_4 = \begin{pmatrix} V & W & W & W & W \\ W & V' & W' & W' & W' \\ W & W' & V' & W' & W' \\ W & W' & W' & V' & W' \\ W & W' & W' & W' & V' \end{pmatrix}$$

triméthyléthylène tétraméthyléthylène

où V et V' sont les matrices énergie de l'éthylène et du méthane.

$$\mathcal{V}_n \sim \begin{pmatrix} V & W\sqrt{n} \\ W\sqrt{n} & V' + (n-1)W' \end{pmatrix} \times (V' - W')^{n-1} \qquad (n \geqq 1).$$

On achève la *réduction* de $\mathcal{V}_n$ en assurant celle du premier facteur par les hypothèses $\mathcal{V}' = V + \alpha W$, $W' = \beta W$ où $\alpha$ et $\beta$ sont deux scalaires. Le facteur dans $\mathcal{V}_n$ qui devient égal à V pour un couplage W et W' nul est alors $V + \rho_n W$ où $\rho_n$ est la valeur propre de la matrice

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{n} \\ \sqrt{n} & \alpha + (n-1)\beta \end{pmatrix}$$

qui s'annule avec $1/\alpha$. D'où les relations

$$\frac{\rho_n}{n}[\rho_n - \alpha - (n-1)\beta] = 1 \qquad (n = 1, 2, 3, 4)$$

qu'on peut satisfaire par la *loi linéaire* $\rho_n = n\beta$ avec $\beta(\beta - \alpha) = 1$.

Si donc on admet, *comme cela s'est trouvé confirmé expérimentalement* dans la Note précédente, que *l'effet bathochrome est, en première approximation, proportionnel à* $\rho_n$, la théorie conduit à la loi expérimentalement obtenue par Emma Carr et Hildegard Stücklen d'après laquelle *le déplacement vers le visible de la première bande d'absorption des substitués alcoylés de l'éthylène est*, en gros, *proportionnel au nombre n d'atomes d'hydrogène substitués* (indépendamment de la nature des substituants).

A la vérité, cette loi linéaire n'est qu'*approchée* et l'on constate expérimentalement que *l'effet bathochrome croît un peu moins vite que n*. C'est ce dont peut rendre compte la méthode de couplage des constituants dans sa *seconde approximation*. Jusqu'ici, nous avons considéré les matrices V et W comme des *entités indécomposables* et le fait est que, dans les applications *numériques*, nous les avons toujours remplacées par *un scalaire*. Maintenant, nous les prenons comme *matrices d'ordre 2* : physiquement, *cette seconde approximation est justifiée par le fait que la première bande d'absorption correspond à la transition*

*entre l'état normal et le premier état excité.* En réduisant à ses *deux premiers éléments* la matrice diagonale V et en faisant intervenir le *couplage entre l'état normal de chaque constituant* C *et* C' *et le premier état excité de l'autre* (la première approximation revient à négliger un tel couplage), le facteur intéressant $V + \rho_n W$ dans la matrice énergie $\mathcal{V}_n$ admet *deux valeurs propres* dont la différence $\nu_n$ représente la *transition énergétique* cherchée :

$$\nu_n^2 = \nu_0^2 + 2\rho_n \nu_0 \mu \cos 2\theta + \rho_n^2 \mu^2$$

où $\nu_0$ (resp. $\mu$) désigne la différence des deux valeurs propres de $\mathcal{V}_0 = V$ (resp. W) et θ l'angle (mod. π/2) que font les deux vecteurs propres rectangulaires de V avec ceux de W.

*Numériquement,* la loi *théorique* $\nu_n^2 = 3286 - 544\,n + 47\,n^2$ ([1]) [à coefficients déterminés pour obtenir (en $10^3\,\text{cm}^{-1}$) les valeurs expérimentales $\nu_0 = 57{,}32$ (éthylène), $\nu_2 = (48{,}26 + 48{,}73 + 49{,}55)/3$ (moyenne des 3 isomères *cis-*, *trans-* et *iso*-butène-2) et $\nu_4 = 43{,}14$ (tétraméthyléthylène)] donne $\nu_1 = 52{,}81$ et $\nu_3 = 45{,}58$ alors que les valeurs *expérimentales* sont 52,77 et 45,85 pour l'isopropyléthylène (à défaut de celle du propylène) et le triméthyléthylène.

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Cryoscopie dans la cryolithe fondue.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, transmise par M. Eugène Darmois.

Ce travail est une suite aux études cryoscopiques dans la cryolithe fondue déjà faites sur des oxydes simples, et quelques oxydes composés : oxydes salins, aluminates, silicates, silico-aluminates ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]). Nous ajoutons maintenant quelques titanates, tungstates, oxydes salins, et le spinelle chromite.

Ces cryoscopies sont faites en tenant compte des remarques faites dans notre précédente Note ([6]). La méthode employée pour cette étude est toujours celle préconisée par Raoult : on extrapole à la limite de dilution infinie, la courbe cryoscopique obtenue en portant en abscisse les molarités, et en ordonnée les rapports $\Delta t/\text{K}m$, $\Delta t$ étant l'abaissement cryoscopique observé pour la solution de molarité $m$, et K la constante cryoscopique du solvant, ici la cryolithe fondue.

---

([1]) Je montrerai prochainement qu'une loi de même forme convient à la série : benzène, naphtalène, phénanthrène, triphénylène avec $n = 0$, 1, 2 et 3.

(*) Séance du 27 juillet 1953.

([1]) M. Robin, *Thèse*, Paris, 1950.

([2]) E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **17**, 1950, p. 1.

([3]) E. Darmois et M. Robin, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 933.

([4]) E. Darmois et G. Petit, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1555.

([5]) G. Petit, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 615.

([6]) P. Mergault, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1876.

Les résultats obtenus pour les titanates, étudiés sous forme de mélange des oxydes constituants, sont analogues à ceux obtenus par G. Petit pour les

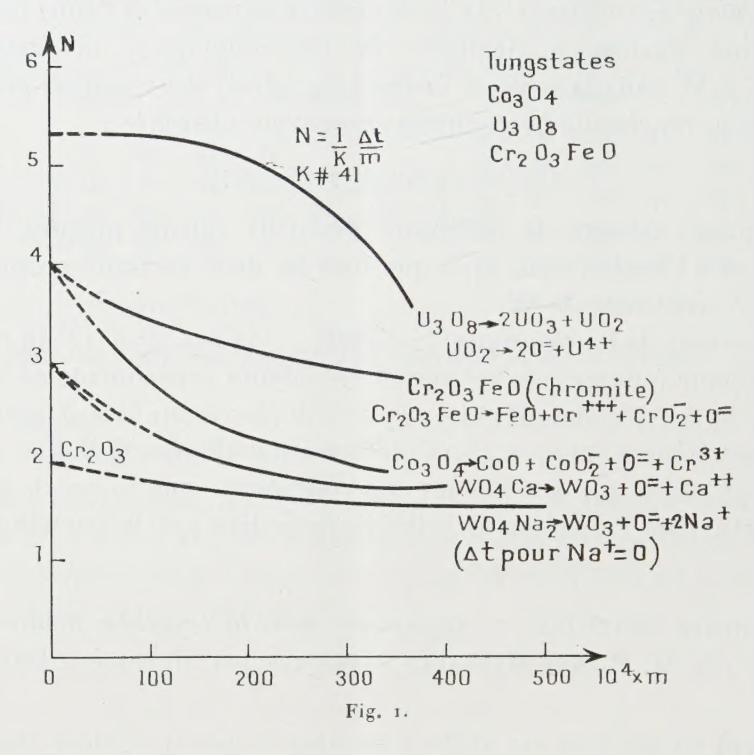



Fig. 1.

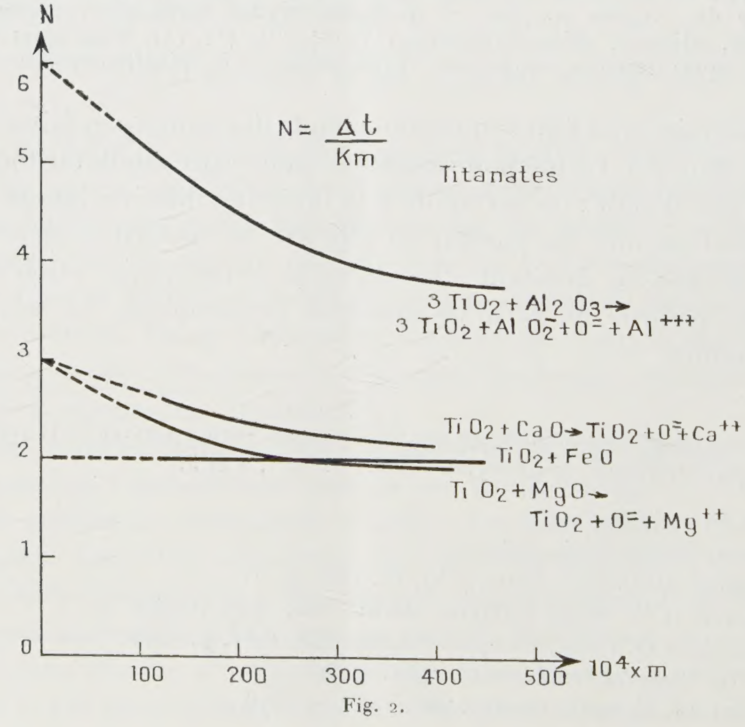



Fig. 2.

silicates ([5]) et suggèrent les mêmes conclusions : les titanates se comportent comme si $TiO_2$ était juxtaposé en solution, à l'oxyde métallique. Résultats et conclusions sont encore les mêmes pour les tungstates, puisque G. Petit a trouvé que $WO_3$ n'est pas ionisé en solution dans la cryolithe ([7]). Nous avons ainsi constaté que les courbes cryoscopiques obtenues pour la scheelite, pour $WO_4Ca$ précipité pur, et pour le mélange en proportion $WO_3 + CaO$, coïncident. Cependant, il faut signaler que, comme les solutions de $WO_3$, les solutions de $WO_4Na_2$ et de $WO_4Ca$ obtenues par dissolution du mélange $WO_3 + CaO$ adhèrent au creuset de graphite après refroidissement, alors que les solutions de $WO_4Ca$ sous forme de scheelite ou de tungstate précipité pur, n'adhèrent pas au creuset après refroidissement, et se démoulent avec la même facilité que les solutions d'autres oxydes ou que les bains de cryolithe pure.

Le spinelle chromite donne $(\Delta t/Km) = 4$, et, puisque FeO n'est pas dissocié ([1]), il faut conclure que $Cr_2O_3$ est ionisé en trois particules, comme les oxydes du type $M_2O_3$ :

$$Cr_2O_3 \rightarrow CrO_2^- + O^= + Cr^{+++}.$$

En reprenant l'étude de $Cr_2O_3$, nous avons constaté qu'il est très peu et très difficilement soluble dans la cryolithe. Cependant, pour 0,1 g de $Cr_2O_3$ dans 100 g de cryolithe, on arrive à une dissolution qui semble complète en agitant longuement, et l'abaissement cryoscopique alors observé donne $\Delta t/Km$ compris entre 2 et 3, ce qui est en concordance avec le résultat obtenu pour la chromite.

Enfin les courbes obtenues pour $U_3O_8$ sous forme d'oxyde pur, ou sous forme du mélange en proportion $2\,UO_3 + UO_2$, sont sensiblement les mêmes. G. Petit a trouvé que $UO_3$ n'est pas ionisé ([7]) alors que $UO_2$ est complètement ionisé ([4]) $U_3O_8$ devrait donc donner $(\Delta t/Km) = 5$. Or la courbe montre que $(\Delta t/Km) > 5$. Cela vient sans doute de la réduction d'un peu de $UO_3$ en $UO_2$. Cette façon de voir est confirmée par une étude aux rayons X par la méthode des poudres sur des solutions de $U_3O_8$ dans la cryolithe, après séparation à la centrifugeuse dans l'iodure de méthyline. Les radiogrammes obtenus ne présentent plus les raies de $U_3O_8$ mais celles de $UO_2$. $UO_3$ n'apparaît pas puisque même lorsqu'il est pur sous forme d'oxyde orange, il est amorphe et ne donne que de faibles halos de diffusion.

Les résultats obtenus pour $Co_3O_4$ sont analogues à ceux obtenus par M. Robin pour la magnétite ([1]), de sorte qu'on peut écrire pour cet oxyde en solution dans la cryolithe, le schéma de dissociation :

$$Co_3O_4 \rightarrow CoO + Co_2O_3, \quad \text{avec} \quad Co_2O_3 \rightarrow CoO_2^- + O^= + Co^{+++}.$$

---

([7]) G. Petit, *Rev. Gén. Sc.*, 58, 1951, p. 324; 1-2, 1952, p. 6.

MÉTALLURGIE. — *Mesure de la variation d'énergie libre d'un métal lors de l'écrouissage.* Note (*) M. **Roger Jouty**, transmise par M. Eugène Darmois.

Différents auteurs ont tenté de déterminer, lors de l'écrouissage d'un métal, la fraction de l'énergie mécanique dépensée réellement utilisée dans la déformation, le reste étant dispersé en chaleur. Ces auteurs, dont Taylor ([1]), trouvent ainsi des valeurs de l'ordre de 0,3-0,6 cal/g de métal écroui. Lors d'expériences récentes, F. Eugène ([2]) trouve des valeurs beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,01 cal/g.

Nous avons cherché à mesurer l'énergie emmagasinée dans le métal, par voie électrochimique, en étudiant la f. é. m. d'une pile du type : métal recuit/solution d'un sel de ce métal/métal écroui. Cette f. é. m. est liée, en fait, à la variation d'énergie libre, et non à la variation d'énergie interne lors du retour à l'équilibre avec transport de métal de l'électrode écrouie à l'électrode recuite. Il est toutefois vraisemblable que, dans ce type de pile, ces deux quantités sont du même ordre de grandeur ([3]).

Les plus grandes précautions doivent être prises pour assurer l'identité de composition chimique des deux électrodes, l'homogénéité de la solution électrolytique, et l'égalité de température de l'ensemble, sous peine d'engendrer des f. é. m. parasites d'un ordre de grandeur très supérieur à celui de l'effet étudié.

Nos mesures ont porté sur du cuivre de grande pureté, en lingot ayant subi une fusion prolongée suivie de refroidissement lent, sous vide, et obtenu ainsi à l'état de gros cristaux. Les deux électrodes sont d'abord découpées côte à côte avec précaution, dans un même grain du métal, sous forme de plaquettes de $25 \times 10 \times 3$ mm. Pour éliminer la couche écrouie produite lors du découpage, une épaisseur d'environ 0,5 mm est enlevée par polissage électrolytique, ou attaque nitrique. L'une d'elles est écrouie par laminage à froid, récoupée aux mêmes dimensions latérales que l'autre, puis soumise à une nouvelle attaque, pour éliminer les impuretés superficielles incrustées éventuellement par les cylindres du laminoir. Les deux plaquettes sont alors, après polissage électrolytique final, placées au contact d'une solution sulfurique de sulfate de cuivre, saturée en $SO_4Cu$, et agitée continuellement. Les deux électrodes sont tenues par deux pinces en acier inoxydable, nettoyées avec soin, le contact pince/électrode s'effectuant en dehors de la solution. La moindre trace d'humidité sur ce contact suffit à perturber complètement les mesures. Un galvano-

---

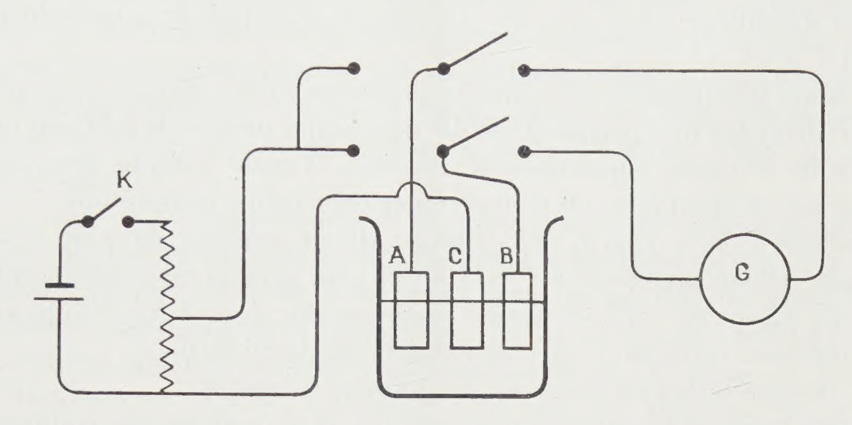
(*) Séance du 27 juillet 1953.

([1]) Taylor et Quinney, *Proc. Roy. Soc.*, A. 143, p. 307.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2071.

([3]) Il doit être possible de préciser expérimentalement ce point en comparant les f. é. m. Peltier des couples : métal recuit/solution, et métal écroui/solution.

mètre mesure la différence de potentiel aux bornes de la cellule. La résistance interne de cette dernière est du même ordre que celle du circuit galvanométrique, et les d. d. p. mesurées doivent être multipliées par un facteur de l'ordre de 2 pour obtenir la f. é. m. de la cellule.




L'identité d'état de surface (oxydation, etc.) des deux électrodes est obtenue en procédant, juste avant la mesure, dans la cellule elle-même, à une attaque anodique simultanée des deux plaquettes A et B, au moyen de la cathode auxiliaire C et du circuit K. Des mesures préalables à blanc, entre électrodes non écrouies, permettent de vérifier l'efficacité des précautions prises contre les f. é. m. parasites, et l'identité de composition des deux électrodes.

Les résultats obtenus par cette méthode, quoique légèrement variables, permettent cependant de déceler l'existence du phénomène, et d'indiquer son ordre de grandeur, soit 10 μV pour un taux de laminage de 80 %. Il lui correspond une variation d'énergie libre de 0,4 cal/atome-g, soit 0,007 cal/g. C'est donc l'ordre de grandeur indiqué par F. Eugène qui semble confirmé par nos mesures.

Pour obtenir des résultats plus précis, il faudra sans doute placer la cellule en atmosphère inerte, et d'autre part, mesurer sa f. é. m. par opposition, ou tout au moins déterminer assez de points de la courbe tension/courant pour pouvoir extrapoler jusqu'à la tension à vide.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'Albien et l'Aptien de la Champagne humide.* Note de M. **Vladimir Stchepinsky**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les affleurements des terrains crétacés de la bordure orientale du Bassin de Paris, formés surtout de marnes et de sables, sont le plus souvent masqués par des dépôts continentaux récents. Aussi la coupe d'un forage récent à Outines (Marne) permet des précisions nouvelles sur la composition, la faune et l'allure de l'Albien et de l'Aptien en Champagne humide.

A l'Est de Paris, l'auréole albienne occupe la partie orientale du dépar-

tement de la Marne et le coin N-W du département de la Haute-Marne. Sa largeur est d'environ 23 km. Il y a 18 km entre Outines qui se place à la limite de l'Albien et du Cénomanien, et Moëslains (Haute-Marne) où l'Albien vient en contact avec l'Aptien. Le forage d'Outines (1952-1953) est situé à l'extrémité Est du village ($X=772,20$; $Y=97,73$; $Z=133,37$), près du toit de l'Albien.

Une étude très détaillée des carottes prélevées sur les parois de ce puits de 1,5 m de diamètre m'a permis d'établir une coupe précise de l'Albien presque entier et de la partie supérieure de l'Aptien. Tenant compte des variations lithologiques et fauniques, on peut résumer cette coupe comme suit :

Actuel de 0,00 à 1,60 m (ép. 1,60); Albien remanié de 1,60 à 5,70 m (ép. 4,10); Albien supérieur de 5,70 à 59,70 (ép. pars 54,00); Albien inférieur de 59,70 à 74,20 (ép. 14,50); Aptien supérieur de 74,20 à 84,77 (ép. 10,57); Aptien inférieur (ép. pars 1,73); profondeur finale 86,50 m.

Cette interprétation est basée sur les données suivantes :

L'Actuel comprend 0,50 m de terre végétale et 1,10 de limons argilo-sableux jaunes; ailleurs ces limons recouvrent les terrasses fluviatiles datées par les Vertébrés et les outils en silex comme paléolithiques. La zone remaniée de l'Albien est composée d'argiles gris blanchâtre riches en dépôts de $CaCO_3$ laissés à ce niveau par les eaux d'infiltration après la décalcification du sol; il s'agit d'une altération sur place datant d'une époque difficile à préciser.

L'Albien supérieur se compose d'environ 29 m d'argile plastique grise reposant sur 25 m d'argile sableuse grise; il m'a fourni : *Epiaster* sp., *Hoplites auritus* Sow., *H. dentatus* Sow., *Douvilleiceras mammilare* Schl., *Nucula pectinata* Sow., *Leda phaseolina* Mich., *L. vibrayeana* d'Orb., *L. Mariae* d'Orb., *Inoceramus concentricus* Park., *Grammatodon carinatum* Sow., *Solarium* sp., des Gastéropodes de très petite taille et des écailles de Poissons.

L'Albien inférieur est constitué par 11,30 m de sables argileux gris verdâtre plus ou moins glauconieux reposant sur une couche de glauconie mêlée de sable (3,20 m). J'y ai récolté : *Douvilleiceras mammilare* Schl., *Exogyra arduennensis* d'Orb., *Inoceramus concentricus* Park., *Grammatodon carinatum* Sow., *Nucula pectinata* Sow., *Lima cottaldina* d'Orb. (=*parallela*), Gastéropodes de très petite taille, *Serpula Richardi* et bois fossile couvert de pyrite vers la base des sables.

L'Aptien supérieur est représenté par 7,20 m de sables grossiers meubles gris blanc, 3,20 m d'un banc gréseux grossier dur formé de valves d'*Exogyra aquila* Brongn., cimentées par du sable gris blanchâtre très grossier glauconieux et pyriteux et 0,17 m de sable aggloméré fin à petits galets de quartz, argileux, à Huîtres (*E. aquila*), un peu glauconieux.

L'Aptien inférieur commence nettement par l'apparition d'une argile sableuse grasse, plastique gris clair devenant plus pure avec la profondeur.

Les sables verts sont humides à partir de 71 m de profondeur, mais la véri-

table nappe aquifère a été rencontrée dans les sables aptiens à 75,40 m de profondeur (l'eau est montée jusqu'à environ 7 m. de l'orifice).

Aux Côtes Noires près de Moëslains, les altitudes se présentent comme suit, d'après les données qui m'ont été fournies par M. H. Botton, Ingénieur divisionnaire de la Préfecture de la Seine (premier nombre), par rapport à celles d'Outines (deuxième nombre) : toit de l'Albien inférieur + 134,5(+ 73,5), toit de l'Aptien supérieur + 125,0(+ 59,0). Aux Côtes Noires, le niveau de la Marne est à 125,0 — 125,5 m. Dans le puits d'Outines l'eau est montée jusqu'à 126 m.

*Conclusions*. — La comparaison de la coupe donnée par le forage d'Outines avec celle que l'on observe sur la côte abrupte de la Marne (« Côtes Noires ») à Moëslains permet d'établir l'allure du pendage général, la variation des épaisseurs et le changement de la faune de l'Albien inférieur (« Sables Verts ») : 1° Les couches albiennes et aptiennes plongent de 3,5 à 3,8 m par kilomètre entre Moëslains et Outines (distance 17,5 km, en direction W. S. W.); 2° l'épaisseur de l'Albien inférieur augmente en cette direction, passant de 9,5 m à 14,5 m; 3° la faune de l'Albien inférieur devient plus marine, le bois fossile, très répandu à Moëslains, devient très rare et ne se rencontre qu'à la base à Outines; 4° la véritable nappe aquifère ne se trouve pas dans l'Albien inférieur, mais dans l'Aptien supérieur. Son niveau statique dans le puits correspond à celui de la Marne à Moëslains où le lit de cette rivière se situe dans l'Aptien supérieur; 5° les données du forage d'Outines fournissent une preuve de l'âge aptien des sables aquifères grisâtres, parfois jaunâtres, intercalés entre les argiles aptiennes et les sables verts albiens, problème qui attendait sa solution depuis cent ans. Cet âge aptien est démontré par le banc gréseux à *Exogyra aquila* du puits d'Outines et peut s'étendre aux sables grossiers qui l'encadrent. Cette Huître aptienne a aussi été trouvée par J. Cornuel dans les sables blanc-jaunâtre du même niveau en Haute-Marne (Musée de Saint-Dizier).

RADIO-MÉTÉOROLOGIE. — *Fadings et pertes de contact en ondes ultra-courtes, dus à la présence de couches d'inversion.* Note de M. **Jean Voge**, présentée par M. Pierre Lejay.

Les tracés de rayons électromagnétiques dans un champ donné d'indice de réfraction ont, malgré leur limitation à des ondes suffisamment courtes, servi à expliquer les propagations guidées, les fadings profonds sur liaisons entre avions, et enfin (Price) (¹) l'existence de zones d'ombre pour les radars. Nous avons récemment, sur ces bases, soumis au calcul le problème de la propagation en visibilité directe (radioélectrique standard), en présence de couches

(¹) *Proc. of the Phys. Soc.*, 66, 1948, p. 59.

d'inversion, couches dans lesquelles le module d'indice de réfraction modifié M décroît avec l'altitude ([2]). Nous avons en particulier précisé les conditions dans lesquelles le rayon direct ou le rayon réfléchi sur le sol étaient supprimés ; cette suppression, du moins pour le rayon direct, semble fréquente et peut affecter des liaisons même très dégagées.

*Hypothèses* : I. Couches d'inversion régulières et stratifiées; M ne dépend que de l'altitude. II. M suit la loi de variation standard en dehors des couches d'inversion. Nous appellerons couche associée à une couche d'inversion élevée en altitude la partie de l'atmosphère située immédiatement au-dessous, où M reste supérieur ou égal à sa valeur au sommet de la couche d'inversion.

*Résultats généraux.* — 1° Le rayon direct (D) peut être supprimé par une couche d'inversion (J) sur un trajet AB en visibilité standard, si l'un des points A ou B est au-dessus de (J), l'autre étant au-dessus ou à l'intérieur de (J) ou dans la couche associée (K), et si le rayon direct (S) en atmosphère standard entre A et B est coupé par la couche (J).

2° Soit C le point le plus bas sur (S). La suppression de (D) est assurée si A et B sont tous deux au-dessus de (J), C étant à l'intérieur de (J) ou (K).

3° Si la condition précédente n'est pas remplie, la suppression de (D) dépend de la position et des caractéristiques de (J). On se reportera à l'étude précitée ([2]).

4° La suppression du rayon réfléchi sur le sol (R) paraît beaucoup plus rare que celle de (D), ce qui distingue ce cas de celui des réfractions sous-standard. Elle n'est possible que si, simultanément : *a.* la couche (J) ou (K) est à la surface du sol; *b.* (D) est déjà supprimé; *c.* l'inversion est très forte (gradient de M supérieur en valeur absolue au gradient standard) et l'un au moins des points A et B est voisin de la couche (J). En pratique, les conditions *b* ou *c* peuvent parfois se trouver en défaut, si l'hypothèse I est insuffisamment satisfaite.

*Conséquences pratiques.* — 1° La suppression théorique de (D) ou (R) (rare) se traduira pratiquement par un affaiblissement, croissant avec la fréquence, des champs direct ou réfléchi.

2° L'affaiblissement du champ direct, lorsque la nature du sol ou son profil rendent le coefficient de réflexion très faible, ou lorsque le champ réfléchi est également affaibli, peut conduire à un fading de longue durée.

3° Lorsque le coefficient de réflexion est appréciable, en particulier sur mer, l'affaiblissement du champ direct peut rendre comparables les amplitudes des champs direct et réfléchi et donner lieu à des fadings d'interférence très profonds.

4° Le coefficient de réflexion tant sur terre que sur mer est souvent fluctuant,

---

([2]) J. Voge, Note préliminaire du L. N. R., n° 167, 1953, sous presse.

du moins en ondes centimétriques. La scintillation correspondante du champ réfléchi apparaîtra d'autant plus que le champ direct sera plus atténué.

5° Le champ de diffusion turbulente semble provenir en grande partie de la région de l'espace voisine du trajet des rayons ([3]). La suppression de (D) devrait donc aussi l'atténuer, et nous pensons qu'il n'apparaît alors qu'à un niveau nettement inférieur au niveau de propagation en espace libre.

6° Il en résulte qu'un nombre important de scintillations observées pourraient être dues au champ réfléchi. L'étude des périodes de fading, de leurs variations au cours du temps, de la direction des vents (qui influe sur le coefficient de réflexion, sur mer) doit permettre de distinguer les scintillations de réflexion et de diffusion. On peut aussi analyser la polarisation du champ reçu, que les réflexions sur une surface irrégulière ont tendance à modifier. Il n'est d'ailleurs pas exclu qu'une partie des fluctuations du champ réfléchi provienne de la diffusion sur le trajet de (R).

*Remarques.* — *a.* Une couche d'inversion peut aussi, même sans guidage, étendre la visibilité, pour (D) et encore plus pour (R), au delà de l'horizon standard. *b.* Soit, par exemple, deux trajets de même longueur $AB_1$ et $AB_2$ au-dessus d'une couche d'inversion (J) (pas de guidage), $B_1$ étant au-dessus de l'horizon standard, $B_2$ au-dessous. La présence de (J) peut simultanément supprimer le rayon direct sur $AB_1$ et en permettre un sur $AB_2$.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'origine des cinétosomes et la structure du noyau de l'anthérozoïde des Mousses.* Note de M. **Jean Eymé**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons fait connaître les transformations morphologiques que subissent les spermatides de *Funaria hygrometrica* et de *Sphagnum cymbifolium* durant leur évolution en anthérozoïdes. De nouvelles recherches, effectuées sur *Catharinea undulata*, nous ont permis d'établir l'origine de l'appareil cinéto-flagellaire et de suivre les modifications structurales du noyau pendant la maturation du gamète.

1° *Origine des cinétosomes.* — L'anthérozoïde de *Catharinea undulata* est constitué d'un corps allongé et spiralé; deux flagelles sont insérés à sa partie antérieure, au niveau du corps apical. Pour beaucoup d'Auteurs, ces flagelles seraient portés à l'une des extrémités d'un blépharoplaste plus ou moins allongé qui s'édifierait à partir d'un centrosome présent à l'un des pôles de la dernière mitose. Or, l'examen des ultimes divisions cellulaires de l'anthéridie nous permet d'affirmer qu'aucun granule, analogue à un centrosome, n'est

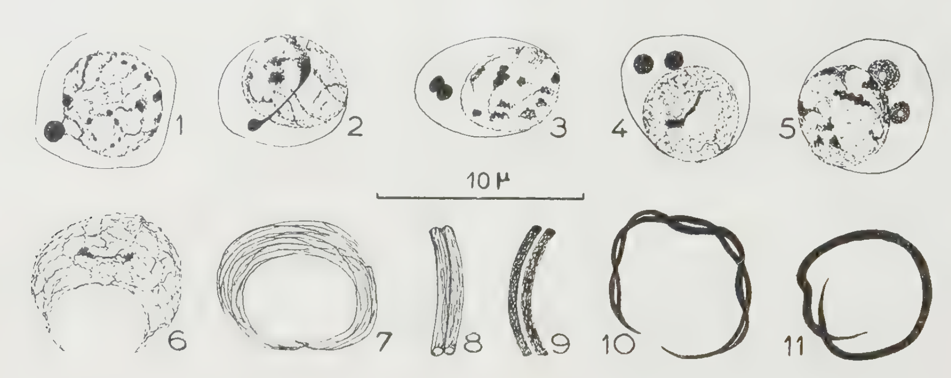
---

([3]) J. Voge, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 351.

([1]) J. Eymé, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 657.

présent aux pôles des fuseaux achromatiques. Par contre, nous avons suivi, à partir d'un corpuscule de chromatine extrus du noyau dans le cytoplasme, l'individualisation de deux *cinétosomes* (suivant la terminologie de Chatton) à partir desquels se constituent deux flagelles.

La chromatine des noyaux des spermatides de *Catharinea* se présente sous forme de chromocentres de taille variée unis par un réticulum délicat. L'un d'entre eux, plus volumineux que les autres, et généralement situé au voisinage du nucléole, se rapproche de la membrane nucléaire. Il fait progressivement saillie en dehors d'elle et étire les fins tractus du réseau chromatinien auquel il est relié (*fig.* 1). Il se détache peu à peu du noyau et se localise dans le cytoplasme où il conserve un certain temps son caractère Feulgen-positif. Une zone incolore persiste à l'emplacement qu'il occupait dans le noyau. Le corpuscule extrus reste rattaché momentanément à un chromocentre intranucléaire par un trabécule de chromatine (*fig.* 2).




Spermatogenèse de *Catharinea undulata*. — Fig. 1 à 5 : extrusion de chromatine dans le cytoplasme des spermatides. — Fig. 6 à 11 : modifications de la structure du noyau au cours de l'évolution des spermatides en anthérozoïdes.

Le globule de chromatine expulsé dans le cytoplasme est en forme de sphère d'environ 1 à 1 μ et demi de diamètre. Il est d'abord fortement Feulgen-positif, puis sa chromaticité s'atténue légèrement. Il se scinde en deux globules de taille sensiblement identique qui sont primitivement accolés au voisinage de la membrane nucléaire, puis qui se disposent librement dans le cytoplasme (*fig.* 3 et 4). Une sorte de petite vacuole incolore apparaît au centre de chacun d'eux (*fig.* 5). Les extrusions tout entières perdent ensuite la propriété de recolorer le réactif de Schiff. Leur sidérophilie permet cependant de les reconnaître à côté du plastidome et de suivre leur destinée dans la spermatide, car ces granules se comportent désormais comme des cinétosomes. Les flagelles qui naissent à partir d'eux s'allongent très rapidement et restent accolés l'un à l'autre jusqu'à ce qu'ils aient atteint leur taille définitive.

2° *Structure du noyau de l'anthérozoïde.* — Lorsque le développement de l'appareil flagellaire est terminé, les cinétosomes exercent une attraction envers le noyau. L'apparition d'une apophyse nucléaire en forme de bec, et dirigée

vers les racines flagellaires, est suivie d'un étirement général de la substance nucléaire. Le noyau, entraîné à la suite des cinétosomes et du plaste apical dans un mouvement circulaire à la périphérie de la spermatide, prend la forme d'un croissant dont les extrémités sont de plus en plus effilées.

Ces modifications morphologiques sont accompagnées de remaniements profonds dans la disposition de la chromatine. Les mailles du réticulum sont tout d'abord étirées suivant le plus grand axe du noyau (*fig.* 6). La taille des chromocentres s'uniformise et les tractus qui les relient deviennent plus apparents. Les anastomoses transversales disparaissent au profit des filaments chromonématiques longitudinaux (*fig.* 7). A ce moment, une fissuration longitudinale provoque le partage du noyau en deux cordons cylindriques parallèles d'épaisseur équivalente (*fig.* 8 et 9). Ces cordons nucléaires ont été mis en évidence grâce à la réaction de Feulgen et colorés subvitalement par le Rouge neutre. Par la suite, chacun d'eux présente une série de renflements réguliers provoqués apparemment par la spiralisation des chromonemas. Puis le rapprochement des spires, et peut-être aussi un accroissement de chromatine, font disparaître toute structure de ces cordons nucléaires qui se présentent sous forme de deux filaments entièrement Feulgen-positifs. Finalement, ils s'entrelacent réciproquement, chacun décrivant une ligne hélicoïdale (*fig.* 10). Par la suite, leur accolement est si parfait qu'ils ne peuvent plus être distingués l'un de l'autre dans le noyau filiforme de l'anthérozoïde mûr (*fig.* 11).

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des différentes hormones sexuelles sur le canal déférent du Campagnol des champs* (Microtus arvalis *P.*) *castré et surrénalectomisé.* Note de M. **Paul Delost**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le développement de l'épithélium du canal déférent des campagnols des champs pendant le repos sexuel hivernal et après castration, met en évidence l'action de la surrénale sur le tractus génital; les hormones sexuelles produisent des effets différents sur ce récepteur sexuel chez l'animal castré et surrénalectomisé.

La castration provoque de profondes modifications des voies génitales chez le *Microtus arvalis* mâle adulte :

— dans le *canal déférent* : alors que la couche musculaire s'atrophie, l'épithélium prend un aspect histologique très différent de celui que l'on rencontre chez l'animal en activité sexuelle (hypertrophie très importante, nombreuses franges épithéliales, absence de poils, sécrétion dans la lumière du canal ;

— la *queue de l'épididyme* est le siège d'une sécrétion très abondante.

La surrénale est responsable de ces modifications histologiques; en effet, la surrénalectomie bilatérale chez le castrat entraîne l'atrophie totale de l'épithélium déférentiel et la disparition de la sécrétion épididymaire ([1]).

---

([1]) *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 100-102.

Nous avons étudié les effets des différentes hormones sexuelles chez l'animal castré et surrénalectomisé; voici les principaux résultats :

1° le *propionate de testostérone* : les doses de 35 à 80 γ, en 7 à 20 jours rétablissent, au niveau de l'épithélium déférentiel, un état voisin de celui de l'adulte normal; les doses plus faibles, 8 à 10 γ, en 10 à 15 jours, ne modifient pas l'atrophie déférentielle;

2° le *benzoate d'œstradiol*, même à des doses élevées, 200 γ à 5 mg, en 10 à 20 jours, est sans effet sur l'atrophie déférentielle;

3° il en est de même avec la *progestérone*, injectée aux doses de 5 à 17 mg en 8 à 12 jours;

4° la *cortisone* (deux animaux) : 25 mg en 15 jours, ont provoqué une très forte hypertrophie de l'épithélium déférentiel et une sécrétion abondante dans la queue de l'épididyme, comme chez l'animal castré.

BIOLOGIE. — *Sur quelques aspects cytologiques et cytochimiques de la fécondation chez les Rongeurs.* Note (*) de M. **Kurt S. Ludwig**, présentée par M. Robert Courrier.

La fécondation de l'œuf, chez le Rat et le Hamster, a été étudiée par montage *in toto* et mise en évidence des acides nucléiques. Le fait imprévu est ainsi apparu que la formation des pronucléi s'accompagne d'une modification intime dans la constitution des acides désoxyribonucléiques, dont les réactions sont profondément altérées.

En 1952, A. Dalcq a mis au point une méthode permettant l'étude cytochimique des œufs de Rongeurs après montage *in toto* ([1]). Plus récemment, cet auteur a fait connaître les avantages et les enseignements de la fixation aux vapeurs de $OsO^4$ ([2]). Au cours d'un séjour dans le même laboratoire, j'ai pu adapter cette méthode à l'étude de la fécondation, dont la cytologie n'est connue que par quelques images sans portée cytochimique.

J'ai opéré sur le Rat et le Hamster, dont les œufs relativement petits se prêtent bien au montage *in toto* et à une analyse microscopique intégrale. Les stades voulus ont été recueillis en sélectionnant, par examen à frais du contenu vaginal, une ♀ en plein œstrous et en la faisant cohabiter avec un ♂ bien actif. L'examen vaginal étant renouvelé d'heure en heure, la recherche des œufs était ensuite faite entre 3 h et 3 h 30 mn après la constatation des spermies. Les deux complexes tubo-ovariens étaient prélevés simultanément. Les œufs, découverts par le procédé

(*) Séance du 3 août 1953.

([1]) *Bull. Ac. Roy. de Méd. de Belgique*, 6e série, **17**, 1952, p. 232 à 268.

([2]) *C. R. Soc. Biol. de Nancy*, séance de mai 1953, sous presse (2 notes).

usuel [3], sont débarrassés de leurs cellules folliculeuses à l'aide d'hyaluronidase et portés dans une goutte de Tyrode posée sur un porte-objet.

Les premières observations ont été faites par fixation aux vapeurs d'$OsO^4$ (cf. *supra*) et ont immédiatement montré que dès sa pénétration dans le cytoplasme la tête spermatique *cessait d'être Feulgen-positive.* Dans la suite, une nouvelle amélioration du procédé a assuré une fixation presque idéale, avec toutes possibilités de détection des acides nucléiques. L'innovation, toute simple, consiste en ce que les œufs libérés sont placés dans une goutte légèrement étalée de Tyrode contenant 1/6 d'albumine fraîche. Le porte-objet est soumis, *sans le retourner*, aux vapeurs d'alcool jusqu'à coagulation de la goutte (1 à 2 mn). La fixation est consolidée par immersion pendant 15 mn au moins dans l'alcool à 95°. La coloration est faite sur le champ. Entre le prélèvement et la fixation, il s'écoule 20 mn pour le premier oviducte, 40 pour les deux. L'examen peut être fait moins de 2 h après le début des opérations, de sorte que l'investigation a pu progresser jour par jour, en connaissance de cause.

Mes observations ont porté jusqu'ici sur 28 œufs de Rat, provenant de 11 ♀, et 26 œufs de Hamster, provenant de 7 ♀, tous d'apparence parfaitement normale, impeccablement fixés et colorés, étudiés avec les meilleurs moyens optiques actuellement disponibles. Bon nombre d'œufs vierges (deux fois plus) ont été nécessairement recueillis aussi et ont servi de point de comparaison. A diverses reprises, après avoir vu sous le binoculaire les œufs assaillis par les spermatozoïdes (encore actifs dans la goutte albumineuse), j'ai obtenu par fixation un mélange d'œufs vierges et récemment fécondés. D'après ces documents, les événements peuvent être sériés en trois phases.

1° *La prise de contact* (9 œufs de Rat, 3 de Hamster). — Le spermatozoïde perfore la zone pellucide qui se décolle immédiatement et l'espace périvitellin est déjà formé alors qu'une partie du flagelle est encore à l'extérieur. La tête spermatique s'applique par toute sa longueur sur la surface de l'ooplasme, tandis que la queue ondule sur le plasmolemme. La tête peut être située à toute latitude, mais de préférence dans la moitié animale. L'orientation du fuseau reste tangentielle. Ses chromosomes, comme la tête spermatique, sont colorables par le vert de méthyle et le Feulgen.

2° *Incorporation du spermatozoïde* (11 œufs de Rat et 13 de Hamster). — La tête spermatique s'enfonce dans l'ooplasme, qui la recouvre. Il est difficile de dire dans quelle mesure la pièce intermédiaire et le flagelle pénètrent, car ils subissent rapidement, en tout ou en partie, une sorte de lyse dont on surprend les débris pyronophiles. Immédiatement, la

---

(3) *Cf.* Dalcq, *Proc. Kon. Ned. Akad. d. Wet.*, série C., 54, 1951, p. 351-372 et 469-477, (*cf.* p. 353).

tête se met à gonfler. Son acrosome se détache, pâlit et se lyse. La partie nucléaire forme une vésicule claire, d'abord un peu allongée; seule sa périphérie montre des traces de colorabilité par la pyronine et, plus en dehors, par le vert de méthyle ou le Feulgen. Le réactif de Schiff appliqué *sans hydrolyse préalable* colore légèrement mais nettement ces mêmes matériaux périphériques. Il n'y a pas d'aster ♂ décelable ni de signe de rotation. Simultanément, le fuseau pivote, devient radiaire, et l'expulsion du 2*d* globule polaire survient très vite. A la télophase, le jeune pronucléus ♀ présente la même évolution que le pronucléus ♂ : aspect de vésicule claire, coque irrégulière *prenant la pyronine* et le vert de méthyle en dehors, traces de Feulgen, et *Schiff positif* au même niveau. Ces modifications manquent dans le noyau du globule polaire.

3° *Formation des pronucléi* (8 œufs de Rat et 10 de Hamster). — Autour de la vésicule nucléaire de chaque pronucléus apparaît, probablement par imbibition, une zone claire, dont la limite répond à la future membrane nucléaire. Dans la vésicule elle-même se dessinent des filaments *pyronophiles, Schiff positifs*, mais ne prenant ni le vert de méthyle ni le Feulgen (la périphérie est aussi devenue négative). L'espace occupé par la vésicule augmente aux dépens de la zone claire. Au sein du réseau intérieur apparaît un intervalle qui devient un assez gros nucléole très légèrement rosé. Au cours des heures suivantes, quand plusieurs autres nucléoles se seront formés, les réactions habituelles de l'A. D. N. réapparaîtront dans les filaments chromosomiaux, au contact des nucléoles, et en premier lieu, sur le gros nucléole initial.

Quelques cas de polyspermie ont été relevés.

*Conclusion.* — La fécondation s'opère chez les deux Rongeurs étudiés par incorporation de la tête spermatique au cortex, sans rotation perceptible. Elle entraîne dans le noyau ♂, et aussi dans le noyau télophasique ♀, une modification qui comporte une altération passagère, mais remarquable, des réactions considérées comme caractéristiques de l'A. D. N.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur les composés tuberculostatiques du groupe de la thiourée et leur mécanisme d'action.* Note de MM. **Buu-Hoï** et **Ng. Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Description d'une série de N.N'-diarylthiourées nouvelles d'intérêt pharmacodynamique possible en tant que substances tuberculostatiques, et discussion du mécanisme d'action des composés appartenant à ce groupe.

Poursuivant nos recherches sur les relations entre l'activité tuberculostatique et les propriétés complexantes des molécules organiques vis-à-vis des métaux [1],

---

[1] Buu-Hoï, Xuong, Binon et Nam, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 329; Duval, Buu-Hoï, Xuong et Jacquinot, *Microchimica Acta*, 1953 (sous presse).

nous avons étudié les composés appartenant au groupe de la thiourée, dont le pouvoir de chélation est bien connu. La thiourée $NH_2—CS—NH_2$ inhibe légèrement la croissance du bacille tuberculeux *in vitro*, comme l'ont montré Jouin et l'un de nous ([2]), cette propriété pouvant être exaltée par des substitutions adéquates : ainsi, l'allylthiourée est environ deux fois plus active, et la *p*-aminophénylsulfonylthiourée l'est cinquante fois plus. Un regain d'intérêt vient d'être apporté à ce type de substances par la découverte de l'activité tuberculostatique considérable *in vivo* de certaines N.N'-diarylthiourées telles que le 4.4'-diéthoxythiocarbanilide ou le 4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide ([3]).

R—$C_6H_4$—NH—C(=S)—NH—$C_6H_4$—R'

(I)

R—$C_6H_4$—N——C(=S)——N—$C_6H_4$—R' (S → Me, N—Me, N—Me)

Me

(II)

Me = métal divalent ou demi-atome de métal tétravalent.

Ayant confirmé ces dernières observations, nous avons entrepris la synthèse et l'étude des propriétés tuberculostatiques et complexantes de nombreuses N.N'-diarylthiourées qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été signalées dans la bibliographie. Le tableau ci-après réunit plusieurs de ces thiocarbanilides nouveaux. L'évaluation pharmacodynamique de ces produits, qui sera décrite ailleurs, indique qu'un grand nombre d'entre eux, tels que le 4.4'-di-*n*-propoxythiocarbanilide, possèdent une activité tuberculostatique élevée chez la Souris, alors que le thiocarbanilide lui-même est totalement inactif. Par contre, les propriétés complexantes vis-à-vis des métaux sont sensiblement les mêmes chez les composés biologiquement actifs et chez le thiocarbanilide. Il est alors logique de supposer que l'activité tuberculostatique chez les composés de ce groupe est conditionnée d'une part, par la présence du toxophore complexant —NH—CS—NH—, et d'autre part, par des caractéristiques physiques adéquates telles que des coefficients de partage entre phases aqueuses et phases lipidiques favorables à la pénétration dans les tissus de l'organisme et dans les bacilles eux-mêmes. Notre hypothèse entraîne comme conséquence que toute modification du groupe —NH—CS—NH— qui empêcherait la formation des complexes métalliques de formule (II), entraînerait la suppression de l'activité tuberculostatique. C'est précisément ce qui a été observé avec le 4.4'-diéthoxy-N-méthylthiocarbanilide. Quant au rôle des coefficients de partage du type de celui de Meyer et Overton, il est confirmé par le parallélisme remarquable entre l'influence des radicaux alkyles sur le

([2]) Jouin et Buu-Hoï, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 580.

([3]) Mayer, Eisman et Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 1953 (sous presse); Huebner, Marsh, Mizzoni, Mull, Schroeder, Troxell et Scholz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2274.

pouvoir hypnotique des arylalkylthiourées (4), et celle des mêmes radicaux sur l'activité tuberculostatique des thiocarbanilides : dans les deux cas, le maximum d'action pharmacodynamique est conféré par les chaînes propyles et butyles.

*Thiocarbanilides de formule générale* (I).

| Substitutions | Formules brutes. | Point de fusion. | % N calculés. | % N trouvés. |
|---|---|---|---|---|
| 4-éthoxy-4'-*n*-propoxy- | $C_{18}H_{22}N_2O_2S$ | 186–187° | 8,5 | 8,4 |
| 4-éthoxy-4'-*n*-butoxy- | $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ | 168–169 | 8,1 | 7,8 |
| 4-éthoxy-4'-isobutoxy- | $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ | 177–179 | 8,1 | 7,9 |
| 4-éthoxy-4'-*n*-amyloxy- | $C_{20}H_{26}N_2O_2S$ | 161–162 | 7,8 | 7,5 |
| 4-éthoxy-4'-isoamyloxy- | $C_{20}H_{26}N_2O_2S$ | 171–172 | 7,8 | 7,6 |
| 4.4'-di-*n*-propoxy- | $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ | 185–186 | 8,1 | 8,0 |
| 4-*n*-propoxy-4'-*n*-butoxy- | $C_{20}H_{26}N_2O_2S$ | 179–180 | 7,8 | 7,8 |
| 4-*n*-propoxy-4'-isoamyloxy- | $C_{21}H_{28}N_2O_2S$ | 155–156 | 7,5 | 7,2 |
| 4.4'-di-isobutoxy- | $C_{21}H_{28}N_2O_2S$ | 147–148 | 7,5 | 7,2 |
| 4-*n*-butoxy-4'-isobutoxy- | $C_{21}H_{28}N_2O_2S$ | 161–162 | 7,5 | 7,4 |
| 4-*n*-butoxy-4'-isoamyloxy- | $C_{22}H_{30}N_2O_2S$ | 153–154 | 7,3 | 7,2 |
| 4-*n*-butoxy-4'-*n*-amyloxy- | $C_{22}H_{30}N_2O_2S$ | 174–175 | 7,3 | 7,1 |
| 4-isobutoxy-4'-isoamyloxy- | $C_{22}H_{30}N_2O_2S$ | 139–140 | 7,3 | 7,1 |
| 4.4'-di-*n*-amyloxy- | $C_{23}H_{32}N_2O_2S$ | 154–154 | 7,0 | 7,1 |
| 4.4'-di-isoamyloxy- | $C_{23}H_{32}N_2O_2S$ | 148–149 | 7,0 | 7,0 |
| 4-*n*-amyloxy-4'-isoamyloxy- | $C_{23}H_{32}N_2O_2S$ | 138–139 | 7,0 | 6,8 |
| 4-isoamyloxy-4'-diméthylamino- | $C_{20}H_{27}N_3OS$ | 142–143 | 11,8 | 11,6 |
| 4-*n*-butoxy-4'-sulfamido- | $C_{17}H_{21}N_3O_3S_2$ | 235–236 | 11,1 | 11,0 |
| 4'-isoamyloxy-4'-sulfamido- | $C_{18}H_{23}N_3O_3S_2$ | 224–225 | 10,7 | 10,5 |
| 4-bromo-4-isoamyloxy- | $C_{17}H_{21}BrN_2OS$ | 196–197 | 7,3 | 7,0 |

Les N.N'-diarylthiourées symétriques ont été préparées par action du sulfure de carbone sur une amine en présence de soufre, et les N.N'-diarylthiourées dissymétriques, en faisant réagir un arylsénévol Ar—N=C=S sur une amine. Dans les deux cas, se sont des substances cristallisant de l'alcool en paillettes incolores, de saveur fortement amère, et dont une particularité constante est que leur point de fusion (pris au bloc Maquenne) varie de façon considérable avec la vitesse de chauffage.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

(4) De Beer, Buck, Ide et Hjort, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 57, 1936, p. 19.

